

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2911

(P2001-2911A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 J 0 0 2
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
18/64		18/64	4 J 0 3 8
18/66		18/66	4 J 0 4 0
18/80		18/80	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-177476

(22) 出願日 平成11年6月23日 (1999. 6. 23)

(71) 出願人 000226161

日華化学株式会社

福井県福井市文京4丁目23番1号

(72) 発明者 斉藤 一

福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内

(72) 発明者 大西 広喜

福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、二液型水性ポリウレタン組成物、該組成物を含有してなる接着剤及び塗工剤

(57) 【要約】

【課題】 難接着性のプラスチック基材に対しても優れた密着性を有し、膜物性にも優れた二液型水性ポリウレタン組成物を与えるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、該組成物を主剤とする二液型水性ポリウレタン組成物、該二液型水性ポリウレタン組成物を含有してなる接着剤及び塗工剤を提供する。

【解決手段】 (a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) ダイマージオールを含有する高分子量ポリオール及び (c) アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、(e) 水溶性ポリアミン及びヒドラジン又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて鎖伸長反応し、又は、することなく、(d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、二液型水性ポリウレタン組成物、接着剤及び塗工剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 有機ポリイソシアネート化合物、
(b) ダイマージオール 1～40 重量%を含有する高分子量ポリオール及び (c) アニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、水中で (d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 (a) 有機ポリイソシアネート化合物、
(b) ダイマージオール 1～40 重量%を含有する高分子量ポリオール及び (c) アニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、(e) 水溶性ポリアミン及びヒドラジン又はその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いて水中で鎖伸長反応したのち、又は、鎖伸長反応と同時に、(d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】 (a) 有機ポリイソシアネート化合物が、脂肪族ジイソシアネート化合物及び脂環式ジイソシアネート化合物の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は請求項 2 記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】 (b) 高分子量ポリオールが、ダイマージオール以外の成分としてポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールの少なくとも 1 種を 10～94 重量%の割合で含有する請求項 1 又は請求項 2 記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】 (c) アニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物において、アニオン性親水基がカルボキシル基であり、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有量が、該樹脂の重量に基づき 0.3～2.5 重量%である請求項 1 又は請求項 2 記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】 (d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物が、モノエタノールアミン又はジエタノールアミンであり、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂中のヒドロキシル基の含有量が、該樹脂の重量に基づき 0.1～5.0 重量%である請求項 1 又は請求項 2 記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 7】 (A) 主剤のヒドロキシル基 (OH) と
(B) 水性ポリイソシアネート化合物からなる硬化剤のイソシアネート基 (NCO) との当量比 OH/NCO が、1:3～2:1 に配合された二液型水性ポリウレタン組成物において、(A) 主剤が請求項 1、請求項 2、

請求項 3、請求項 4、請求項 5 又は請求項 6 記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物である二液型水性ポリウレタン組成物。

【請求項 8】 請求項 7 記載の二液型水性ポリウレタン組成物を含有してなる接着剤。

【請求項 9】 請求項 7 記載の二液型水性ポリウレタン組成物を含有してなる塗工剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、二液型水性ポリウレタン組成物、該組成物を含有してなる接着剤及び塗工剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、難接着性のプラスチック基材に対しても優れた密着性を有し、耐熱水性、耐アルコール性、耐摩耗性に優れた二液型水性ポリウレタン組成物を与えるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、該組成物を主剤とする二液型水性ポリウレタン組成物、該二液型水性ポリウレタン組成物を含有してなる密着性、耐熱水性、耐アルコール性、耐摩耗性に優れた接着剤及び塗工剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、各種の接着剤や、塗料、印刷インキなどの各種の塗工剤の分野では、有機溶剤系樹脂が主として用いられてきたが、近年、大気汚染の問題や、作業環境の改善などの理由から、水性樹脂に代替されつつある。このような用途における水性樹脂としては、カルボキシル基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが研究され、ポリウレタン樹脂に関しても、水溶化又は水分散化の試みが種々なされている。例えば、特公平 1-28067 号公報、特公平 1-28068 号公報には、迅速乾燥性であり、被覆の基材に対する接着性が良好なポリウレタン樹脂を含有する水性組成物として、ポリウレタン樹脂の構成原料であるジオール成分としてロジンエステルを用い、ポリウレタン分子中にロジン骨格を導入した水性組成物が提案されている。ロジン骨格成分を導入することにより、難接着性のプラスチック基材への濡れ性や密着性は向上するが、一液型の水性接着剤では、未だ満足するに足りる十分な密着性は得られていないばかりか、耐熱水性、耐摩耗性などに問題があり、用途が限定されてしまう。このために、難接着性のプラスチック基材に対して十分な密着性を有し、耐熱水性、耐アルコール性、耐摩耗性を備えた水性樹脂組成物が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、難接着性のプラスチック基材に対しても優れた密着性を有し、耐熱水性、耐アルコール性、耐摩耗性に優れた二液型水性ポリウレタン組成物を与えるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、該組成物を主剤とする二液型水性ポリウレタン組成物、該二液型水性ポリウレタン組成物

を含有してなる密着性、耐熱水性、耐アルコール性、耐摩耗性に優れた接着剤及び塗工剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリイソシアネート化合物、ダイマージオールを含有する高分子量ポリオール及びアニオン性親水性基と2個以上の活性水素を有する化合物の反応から得られたイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、必要に応じて水中で鎖伸長し、ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を反応して得られる末端イソシアネート基が封鎖されたヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物からなる主剤と、水性ポリイソシアネート化合物からなる硬化剤とを配合してなる二液型水性ポリウレタン組成物は、難接着性のプラスチック基材に対しても優れた密着性を有し、耐熱水性、耐アルコール性、耐摩耗性に優れることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) (a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) ダイマージオール1～40重量%を含有する高分子量ポリオール及び

(c) アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、水中で(d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、(2) (a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) ダイマージオール1～40重量%を含有する高分子量ポリオール及び(c) アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、(e) 水溶性ポリアミン及びヒドラジン又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて水中で鎖伸長反応したのち、又は、鎖伸長反応と同時に、

(d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、(3) (a) 有機ポリイソシアネート化合物が、脂肪族ジイソシアネート化合物及び脂環式ジイソシアネート化合物の中から選ばれる少なくとも1種である第(1)項又は第(2)項記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、(4) (b) 高分子量ポリオールが、ダイマージオール以外の成分としてポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールの少なくとも1種を10～94重量%の割合で含有する第(1)項又は第(2)項記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、(5) (c) アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物において、アニオン性親水基がカルボキシル基であり、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基

の含有量が、該樹脂の重量に基づき0.3～2.5重量%である第(1)項又は第(2)項記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、(6) (d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物が、モノエタノールアミン又はジエタノールアミンであり、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂中のヒドロキシル基の含有量が、該樹脂の重量に基づき0.1～5.0重量%である第(1)項又は第(2)項記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物、(7) (A) 主剤のヒドロキシル基(OH)と(B) 水性ポリイソシアネート化合物からなる硬化剤のイソシアネート基(NCO)との当量比OH/NCOが、1:3～2:1に配合された二液型水性ポリウレタン組成物において、(A) 主剤が第(1)項、第(2)項、第(3)項、第(4)項、第(5)項又は第(6)項記載のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物である二液型水性ポリウレタン組成物、(8) 第(7)項記載の二液型水性ポリウレタン組成物を含有してなる接着剤、及び、(9) 第(7)項記載の二液型水性ポリウレタン組成物を含有してなる塗工剤、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物の第1の態様は、(a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) ダイマージオール1～40重量%を含有する高分子量ポリオール及び(c) アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、水中で(d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるものである。本発明のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物の第2の態様は、(a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) ダイマージオール1～40重量%を含有する高分子量ポリオール及び(c) アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物を反応して得られるイソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、(e) 水溶性ポリアミン及びヒドラジン又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて水中で鎖伸長反応したのち、又は、鎖伸長反応と同時に、(d) ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖して得られるものである。

【0006】本発明に用いる(a) 有機ポリイソシアネート化合物に特に制限はないが、脂肪族イソシアネート化合物及び脂環式ジイソシアネート化合物を好適に用いることができ、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボランジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートを特に好適に用いることができる。これらの有機ポリイソシアネート化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。本発

明に用いる (b) 高分子量ポリオールは、ダイマージオールを 1~40 重量%含有する。ダイマージオールは、ダイマー酸を還元して得られるジオールを主成分とするポリオールである。ダイマー酸は、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などの主として炭素数 18 の不飽和脂肪酸、乾性油脂脂肪酸、半乾性油脂脂肪酸、及びこれらの脂肪酸の低級モノアルキルエステルを、必要に応じて触媒を用い、ディールズーアルダー型の二分子重合をさせて得られるものである。種々のタイプのダイマー酸が市販されているが、代表的なものとしては、炭素数 18 のモノカルボン酸 0~5 重量%、炭素数 36 のダイマー酸 70~98 重量%及び炭素数 54 のトリマー酸 0~30 重量%からなるものがある。本発明に用いる (b) 高分子量ポリオールにおいて、ダイマージオールの含有量が 1 重量%未満であると、二液型水性ポリウレタン組成物の難接着性のプラスチック基材に対する密着性の発現が不十分となるおそれがある。ダイマージオールの含有量が 40 重量%を超えると、二液型水性ポリウレタン組成物の弾性、耐摩耗性が低下するおそれがある。ダイマージオールによる密着性を十分に発現させるバランスなどを考慮すると、ダイマージオールの含有量は 2~30 重量%であることが好ましく、5~20 重量%であることがより好ましい。

【0007】本発明に用いる (b) 高分子量ポリオールにおいて、ダイマージオール以外の成分としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールなどを挙げることができる。ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンイソフタレートアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジペート、1,6-ヘキサジオールとダイマー酸の重縮合物、1,6-ヘキサジオールとアジピン酸とダイマー酸の共重縮合物、ノナンジオールとダイマー酸の重縮合物、エチレングリコールとダイマー酸の重縮合物、エチレングリコールとアジピン酸とダイマー酸の共重縮合物などを挙げることができる。ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレン-1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネートジオールなどを挙げることができる。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレンオキシドとブチレンオキシドとのランダム共重合体やブロック共重合体などを挙げることができる。さ

らに、エーテル結合とエステル結合を有するポリエーテルポリエステルポリオールなどを用いることも可能である。ダイマージオール以外のこれらのポリオールは、1 種を単独で用いることができ、あるいは、2 種以上を組み合わせることもできる。

【0008】本発明において、(c) アニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物に特に制限はないが、アニオン性親水基がカルボキシル基であり、活性水素がヒドロキシル基の水素である化合物を好適に用いることができる。このような化合物としては、例えば、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸などを挙げることができる。また、このようなカルボキシル基含有ジオールとして、カルボキシル基を有するジオールとカルボキシル基を有しないジオールを場合により混合したジオール成分と、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸などのジカルボン酸とから得られるペンダントカルボキシル基を有するポリエステルポリオールを用いることもできる。これらのアニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物は、1 種を単独で用いることができ、あるいは、2 種以上を組み合わせることもできる。本発明において、イソシアネート基末端プレポリマーの中和物は、(a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) 高分子量ポリオール及び (c) アニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物を反応してイソシアネート基末端プレポリマーを得たのち、アニオン性親水基を中和することができ、あるいは、(a) 有機ポリイソシアネート化合物、(b) 高分子量ポリオール及び (c) 中和されたアニオン性親水基と 2 個以上の活性水素を有する化合物を反応して、直接イソシアネート基末端プレポリマーの中和物を得ることもできる。アニオン性親水基の中和に用いる化合物に特に制限はなく、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどを挙げることができる。本発明において、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂中の (c) 成分に由来するカルボキシル基の含有量は、該樹脂の重量に基づき 0.3~2.5 重量%であることが好ましく、0.5~2.0 重量%であることがより好ましい。カルボキシル基の含有量が 0.3 重量%未満であると、乳化が困難になり、あるいは、乳化安定性が不十分になるおそれがある。カルボキシル基の含有量が 2.5 重量%を超えると、二液型水性ポリウレタン組成物の耐水性が低下するおそれがある。

【0009】本発明においては、イソシアネート基末端プレポリマーを調製する際に、必要に応じて、(f) 鎖伸長剤を用いることができる。使用する鎖伸長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロ

パン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの低分子量多価アルコール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの低分子量ポリアミンなどを挙げることができる。これらの鎖伸長剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。本発明においては、(a)有機ポリイソシアネート化合物、(b)ダイマージオール1~40重量%を含有する高分子量ポリオール、(c)アニオン性親水基と2個以上の活性水素を有する化合物、及び、必要に応じて(f)鎖伸長剤を用い、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造する。イソシアネート基末端プレポリマーの製造方法に特に制限はなく、例えば、従来公知のワンショット法(1段式)又は多段式のイソシアネート重付加反応法によって、反応温度40~150℃の条件下で反応を行うことができる。この際、必要に応じて、ジブチル錫ジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチル錫-2-エチルヘキソエート、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリンなどの反応触媒を単独で又は2種以上を組み合わせることで添加することができる。また、反応段階において、あるいは、反応終了後に、イソシアネート基と反応しない有機溶剤を添加することができる。このような有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどを挙げることができる。

【0010】本発明の第1の態様においては、イソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、水中で(d)ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖する。本発明の第2の態様においては、イソシアネート基末端プレポリマーの中和物を、(e)水溶性ポリアミン及びヒドラジン又はその誘導体から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて水中で鎖伸長反応したのち、又は、鎖伸長反応と同時に、(d)ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖する。ヒドロキシル基を有する第一級アミン又は第二級アミン化合物を用いて末端イソシアネート基を封鎖することにより、プレポリマーの中和物にヒドロキシル基が導入される。鎖伸長反応に用いる(e)水溶性ポリアミン及びヒドラジン又はその誘導体としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヒドラジン、ジ第一級アミン及びモノカルボン酸から誘導されたアミドアミン、ジ第一級アミンのモノケチミン

などを挙げることができる。これらの化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。末端イソシアネート基の封鎖に用いる(d)ヒドロキシル基を有する第一級アミン化合物としては、例えば、ヒドロキシルアミン、モノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチルプロパン-1,3-ジオール、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N,N-ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、N,N-ジ-2-ヒドロキシプロピルプロピレンジアミンなどを挙げることができる。(d)ヒドロキシル基を有する第二級アミン化合物としては、例えば、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N'-ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N'-ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジ-2-ヒドロキシプロピルプロピレンジアミンなどを挙げることができる。これらの化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。これらの中で、モノエタノールアミン及びジエタノールアミンを特に好適に用いることができる。本発明において、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂中の(d)成分に由来するヒドロキシル基の含有量は、該樹脂の重量に基づき0.1~5.0重量%であることが好ましく、0.5~3.0重量%であることがより好ましい。ヒドロキシル基の含有量が0.1重量%未満であると、二液型水性ポリウレタン組成物から得られる塗膜において、架橋密度が不足して、耐水性が不十分となるおそれがある。ヒドロキシル基の含有量が5.0重量%を超えると、二液調整後の液安定性が低下し、使用が困難になるおそれがある。イソシアネート基末端プレポリマーの製造の際に有機溶剤を用いた場合には、末端イソシアネート基を封鎖したのち、例えば、減圧蒸留などの方法により有機溶剤を除去することが好ましい。有機溶剤を除去する際には、界面活性剤、例えば、高級脂肪酸塩、樹脂酸塩、長鎖脂肪アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、スルホン化ひまし油、スルホコハク酸エステルなどのアニオン性界面剤、エチレンオキサイドと長鎖脂肪アルコール又はフェノール類との反応生成物などのノニオン性界面活性剤などを使用して、乳化性を保持することが好ましい。

【0011】本発明の二液型ポリウレタン組成物は、

(A)本発明のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を主剤とし、(B)水性ポリイソシアネート化合物を硬化剤とするものである。水性ポリイソシアネート化合物は、原料ポリイソシアネートに活性水素を有する親水性鎖、及び、場合により親油性鎖を付加反応させることによって得ることができるものであり、水中への

自己乳化分散性が良好で可使時間が長く、ヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物の硬化剤として有効である。原料ポリイソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートを挙げることができる。また、これらの原料ポリイソシアネートの反応から得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートも、

(B) 水性ポリイソシアネート化合物の原料として用いることができる。芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどや、これらの異性体を挙げることができる。脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボランジイソシアネートなどを挙げることができる。また、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートとしては、原料イソシアネートと活性水素を有する化合物との反応によるイソシアネート末端化合物や、あるいは原料ポリイソシアネートの反応、例えば、ウレトジオン化反応、イソシアヌレート化反応、カルボジイミド化反応、ウレトイミン化反応などによるイソシアネート変性体を挙げることができる。これらのイソシアネート変性体は、公知のウレトジオン化触媒、イソシアヌレート化触媒などを用い、通常0~90℃の反応温度で、溶剤不存在下又はウレタン工業に常用の不活性溶剤の存在下で、原料ポリイソシアネートから製造することができる。ウレトジオン化触媒及びイソシアヌレート化触媒としては、例えば、第三級アミン類、アルキル置換エチレンイミン類、第三級アルキルホスフィン類、アセチルアセトン金属塩類、各種有機酸の金属塩類などを挙げることができる。これらの触媒は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。また、不活性溶剤としては、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどを挙げることができる。原料ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート及び脂環式ポリイソシアネートが、水分散性、水分散後のイソシアネート基の安定性、無黄変性などが良好であって、好適に用いることができ、平均官能基数が2以上であるイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを特に好適に用いることができる。

【0012】水性ポリイソシアネート化合物の製造に用いる活性水素を有する親水性鎖を付加する化合物としては、ノニオン性化合物又はイオン性化合物を用いることができる。ノニオン性化合物としては、例えば、ポリオキシアルキレンエーテルアルコール、ポリオキシアルキ

レン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。ポリオキシアルキレンエーテルアルコールは、一価のアルコールにアルキレンオキシドを付加することにより製造することができる。一価のアルコールとしては、線状アルコール、分岐アルコール、環状アルコールのいずれをも用いることができ、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの炭素数1~4のアルコールを好適に用いることができる。ポリオキシアルキレン脂肪酸エステルは、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸などの脂肪酸に、アルキレンオキシドを付加することにより製造することができる。ポリオキシアルキレンエーテルアルコール及びポリオキシアルキレン脂肪酸エステルなどに存在するポリアルキレンオキシド鎖は、アルキレンオキシドの付加モル数が3~90であることが好ましく、5~50であることがより好ましい。また、アルキレンオキシド鎖は、エチレンオキシド単位が70モル%以上であることが好ましい。イオン性化合物としては、脂肪酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル、硫酸エステルなどのアニオン性化合物、第一級アミン塩、第二級アミン塩、第三級アミン塩、第四級アンモニウム塩、ピリジニウム塩などのカチオン性化合物、スルホベタインなどの両性化合物などを挙げることができる。水性ポリイソシアネート化合物の製造に場合により用いられる活性水素を有する親油性鎖を付加する化合物としては、例えば、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、シンナミルアルコールなどの炭素数8以上の高級アルコールを挙げることができる。また、原料となる脂肪酸とアルコールの炭素数の和が8以上の脂肪酸エステルも用いることができる。この場合、原料となる脂肪酸としては、例えば、 α -オキシプロピオン酸、オキシコハク酸、ジオキシコハク酸、 ϵ -オキシプロパン-1,2,3-トリカルボン酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 β -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リシノエライジン酸、リシノステアロール酸、サリチル酸、マンデル酸などを挙げることができ、アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ドデシルアルコール、ラウリルアルコールなどを挙げることができる。上記のような親油性鎖がイソシアネート基の近傍に存在することにより、水性ポリイソシアネート化合物を水に分散する場合に、イソシアネート基を立体的に水から保護し、可使時間を長期化することができる。本発明に用いる水性ポリイソシアネート化合物の製造は、一般に50~130℃で行うことができ、必要に応じて、不活性溶剤、触媒などを使用することもできる。

【0013】本発明に用いる水性ポリイソシアネート化

合物は、原料に用いるポリイソシアネートのイソシアネート基 1 当量を基準として、親水性鎖を付加する化合物の活性水素の当量比が 1～30%であることが好ましく、8～20%であることがより好ましい。親水性鎖の含有量が少なすぎると、水分散性が不良となるおそれがある。親水性鎖の含有量が多すぎると、水性ポリイソシアネート化合物と水との親和性が強くなり、水中での水性ポリイソシアネート化合物の安定性が低下するおそれがある。また、原料に用いるポリイソシアネートのイソシアネート基 1 当量を基準として、親油性鎖を付加する化合物の活性水素の当量比が 0.1～25%であることが好ましく、2～15%であることがより好ましい。親油性鎖の含有量が少なすぎると、イソシアネート基の界面化学的な保護を十分に行うことができず、水分散液としたときの可使時間が短くなるおそれがある。親油性鎖の含有量が多すぎると、水分散安定性が低下するおそれがある。本発明の二液型水性ポリウレタン組成物において、(A) 主剤のヒドロキシル基 (OH) と (B) 水性ポリイソシアネート化合物からなる硬化剤のイソシアネート基 (NCO) との当量比 OH/NCO が 1:3～2:1 である。当量比 OH/NCO が 1:3 未満であると、過剰のイソシアネート基が水と反応して炭酸ガスを発生し、塗膜の外観を損なうおそれがある。当量比 OH/NCO が 2:1 を超えると、十分な接着強度を得るために必要な架橋密度が不足し、かつヒドロキシル基が露出するために、耐水性が低下するおそれがある。

【0014】本発明の二液水性ポリウレタン組成物は、それ自身でも各種プラスチック基材への接着剤及び塗工剤として用いることができるが、必要に応じて、レベリング剤として、フッ素系やアセチレングリコール系などの各種の界面活性剤を添加することができ、さらに溶剤として、*n*-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどを添加することもできる。本発明の二液型水性ポリウレタン組成物は、それ自身でも耐久性、耐候性、耐光性、耐水性に関して優れた樹脂物性を有するが、水系オキサゾリン系架橋剤、水系(ポリ)カルボジイミド系架橋剤、水系エポキシ樹脂系架橋剤などのカルボキシル基と反応性を有する架橋剤を併用し、さらに優れた耐水性を付与することもできる。本発明の二液型水性ポリウレタン組成物は、接着剤や、塗料、印刷インキなどの各種の塗工剤として、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの各種プラスチック基材に好適に用いることができ、特に被着物がポリオレフィンやポリエステルなどの難接着性のプラスチック基材である場合にも、優れた密着性を示すとともに、かかる組成物にとって重要な特性である耐熱水性、耐アルコール性、耐久性、耐摩耗性、耐洗濯性、光沢性などの要望を満たすことができる。本発明の二液型水性ポリウレタン組成物が上記の効果を発現する理由については、主剤のヒドロキ

シル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物中に難接着性のプラスチック基材への濡れ性、密着性に有効なダイマージオール成分を有し、かつ硬化剤により一液型では得られない高架橋密度を形成するためと推定される。

【0015】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、塗膜の評価は、熱処理後の塗膜について下記の方法により行った。

(1) 透明性

目視により判定する。

◎; 非常に良好、○; 良好、△; 普通、×; 不良。

(2) 光沢

目視により判定する。

◎; 非常に良好、○; 良好、△; 普通、×; 不良。

(3) 密着性

塗装面にセロハン粘着テープ [ニチバン(株)] を貼り付け、角度 60 度で急速に剥がした後の塗膜の外観を観測し、以下の基準で評価する。

◎; 塗膜の 95% 以上がフィルム側に残る。

○; 塗膜の 80% 以上 95% 未満がフィルム側に残る。

△; 塗膜の 50% 以上 80% 未満がフィルム側に残る。

×; 塗膜の 50% 未満しかフィルム側に残らない。

(4) 耐熱水性

塗工フィルムを、90℃の熱水に 3 時間浸漬したのち、塗膜の透明性により下記の基準で評価する。

◎; 非常に良好、○; 良好、△; 普通、×; 不良。

(5) 耐アルコール性

塗工フィルムを、20℃のエタノールに 24 時間浸漬し、塗膜の膨れや剥がれの異常を目視により観察し、下記の基準で評価する。

◎; 非常に良好、○; 良好、△; 軽度の異常がみられる、×; 大きな異常がみられる。

【0016】実施例 1

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹込み管を備えた 4 ツロフラスコに、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (平均分子量 2,000) 100.0 g、1,6-ヘキサジオール 1.2 g、ダイマージオール [東亜合成(株)、ペスボール HP-1000、平均分子量 570] 17.1 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 6.7 g、ジブチル錫ジラウレート 0.001 g 及びメチルエチルケトン 60 g を加え、均一に混合したのち、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 52.4 g を加え、80℃で 2 時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量 2.1 重量%のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を 30℃まで冷却し、トリエチルアミン 5.0 g を加えて中和したのち、水 350 g を徐々に加えて乳化分散させた。この乳化分散液にエチレンジアミンの 20 重量%水溶液 6.2

g を添加して 0.5 時間攪拌し、さらにジエタノールアミン 8.4 g を添加して 2 時間攪拌した。減圧下に 2 時間かけて 60℃ まで昇温しながら、脱溶剤を行い、固形分約 35 重量% のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の 2,2-ジメチロールプロピオン酸由来のカルボキシル基含有量は 1.2 重量% であり、ヒドロキシル基含有量は 1.5 重量% であった。

実施例 2

実施例 1 で用いたものと同様な反応装置に、ポリブチレンアジペートジオール (平均分子量 1,700) 68.0 g、ダイマージオール [東亜合成(株)、ペスポール HP-1000、平均分子量 570] 22.8 g、エチレングリコール 0.6 g、2,2-ジメチロールブタン酸 7.4 g、ジブチル錫ジラウレート 0.001 g 及びメチルエチルケトン 60 g を加え、均一に混合したのち、イソホロンジイソシアネート 44.6 g を加え、80℃ で 2 時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量 2.5 重量% のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を 30℃ まで冷却し、トリエチルアミン 5.0 g を加えて中和したのち、水 350 g を徐々に加えて乳化分散させた。この乳化分散液に水加ヒドラジンの 60 重量% 水溶液 1.6 g とジエタノールアミン 8.4 g を添加して 2 時間攪拌した。減圧下に 2 時間かけて 60℃ まで昇温しながら、脱溶剤を行い、固形分約 35 重量% のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の 2,2-ジメチロールブタン酸由来のカルボキシル基含有量は 1.5 重量% であり、ヒドロキシル基含有量は 1.8 重量% であった。

【0017】実施例 3

実施例 1 で用いたものと同様な反応装置に、ポリ-ε-カプロラクトンジオール (平均分子量 2,000) 80.0 g、ポリエチレングリコール (平均分子量 1,000) 10.0 g、1,4-ブタンジオール 2.7 g、ダイマージオール [東亜合成(株)、ペスポール HP-1000、平均分子量 570] 5.7 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 6.7 g、ジブチル錫ジラウレート 0.001 g 及びメチルエチルケトン 60 g を加え、均一に混合したのち、イソホロンジイソシアネート 44.6 g を加え、80℃ で 2 時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量 2.5 重量% のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を 30℃ まで冷却し、トリエチルアミン 5.0 g を加えて中和したのち、水 350 g を徐々に加えて乳化分散させた。この乳化分散液に水加ヒドラジンの 60 重量% 水溶液 3.3 g を添加して 0.5 時間攪拌し、さらにジエタノールアミン 4.2 g を添加して 2 時間攪拌した。減圧下に 2 時間かけて 60℃ まで昇温しながら、脱溶剤を行い、固形分約 35 重量% のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹

脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の 2,2-ジメチロールプロピオン酸由来のカルボキシル基含有量は 1.4 重量% であり、ヒドロキシル基含有量は 0.9 重量% であった。

実施例 4

実施例 1 で用いたものと同様な反応装置に、ポリ-3-メチルペンタンアジペート (平均分子量 2,000) 80.0 g、ポリプロピレングリコール (平均分子量 1,000) 10.0 g、エチレングリコール 1.2 g、ダイマージオール [東亜合成(株)、ペスポール HP-1000、平均分子量 570] 11.4 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 6.7 g、ジブチル錫ジラウレート 0.001 g 及びメチルエチルケトン 60 g を加え、均一に混合したのち、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 52.4 g を加え、80℃ で 2 時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量 2.4 重量% のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を 30℃ まで冷却し、トリエチルアミン 5.0 g を加えて中和したのち、水 350 g を徐々に加えて乳化分散させた。この乳化分散液にジエタノールアミン 12.6 g を添加し 2 時間攪拌したのち、減圧下に 2 時間かけて 60℃ まで昇温しながら、脱溶剤を行い、固形分約 35 重量% のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の 2,2-ジメチロールプロピオン酸由来のカルボキシル基含有量は 1.4 重量% であり、ヒドロキシル基含有量は 2.5 重量% であった。

【0018】比較例 1

実施例 1 で用いたものと同様な反応装置に、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (平均分子量 2,000) 100.0 g、1,6-ヘキサジオール 4.7 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸 6.7 g、ジブチル錫ジラウレート 0.001 g 及びメチルエチルケトン 60 g を加え、均一に混合したのち、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 52.4 g を加え、80℃ で 2 時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量 2.3 重量% のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を 30℃ まで冷却し、トリエチルアミン 5.0 g を加えて中和したのち、水 350 g を徐々に加えて乳化分散させた。この乳化分散液にエチレンジアミンの 20 重量% 水溶液 18.0 g を添加して 2 時間攪拌したのち、減圧下に 2 時間かけて 60℃ まで昇温しながら、脱溶剤を行い、固形分約 35 重量% の水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の 2,2-ジメチロールプロピオン酸由来のカルボキシル基含有量は 1.3 重量% であった。

比較例 2

実施例 1 で用いたものと同様な反応装置に、ポリブチレンアジペートジオール (平均分子量 1,700) 85.0 g、ダイマージオール [東亜合成(株)、ペスポール HP

−1000、平均分子量570] 11.4 g、エチレングリコール1.2 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸6.7 g、ジブチル錫ジラウレート0.001 g及びメチルエチルケトン60 gを加え、均一に混合したのち、イソホロンジイソシアネート44.6 gを加え、80℃で2時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量2.4重量%のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を30℃まで冷却し、トリエチルアミン5.0 gを加えて中和したのち、水350 gを徐々に加えて乳化分散させ、これに水加ヒドラジンの60重量%水溶液5.0 gを添加し2時間攪拌した。減圧下に2時間かけて60℃まで昇温しながら脱溶剤を行い、固形分約35重量%の水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の2,2-ジメチロールプロピオン酸由来のカルボキシル基含有量は1.5重量%であった。

比較例3

実施例1で用いたものと同様な反応装置に、ポリε-カプロラクトンジオール（平均分子量2,000）100.0 g、ポリエチレングリコール（平均分子量1,000）10.0 g、2,2-ジメチロールプロピオン酸6.7 g、1,4-ブタンジオール2.7 g、ジブチル錫ジラウレート0.001 g及びメチルエチルケトン60 gを加え、均一に混合したのち、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート52.4 gを加え、80℃で2時間反応させ、不揮発分に対する遊離イソシアネート基含有量2.2重量%のプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を30℃まで冷却し、トリエチルアミン5.0 gを加えて中和したのち、水350 gを徐々に加えて乳化分散させた。この乳化分散液にエチレンジアミンの20重量%水溶液6.2 gを添加して0.5時間攪拌し、さらにジエタノールアミン8.4 gを添加して2時間攪拌した。減圧下に2時間かけて60℃まで昇温しながら脱溶剤を行い、固形分約35重量%のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を得た。この組成物におけるポリウレタン樹脂中の2,2-ジメチロールプロピオン酸由来のカルボキシル基含有量は1.2重量%であり、ヒドロキシル基含有量は、1.5重量%であった。

【0019】実施例5

実施例1で得られたヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物100 gを主剤とし、水性ポリイソシアネート化合物〔住友バイエルウレタン(株)、バイヒジュール3100、NCO17.2重量%〕11.3 gを硬化剤として配合し、均一になるまで攪拌して塗工液を調製した。主剤中のヒドロキシル基と、硬化剤中のイソシアネート基の当量比OH/NCOは2:3である。この塗工液を、厚さ20 μmのコロナ放電処理された二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)の放電処理面及び厚さ11 μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィル

ム(PET)の片面に、バーコーター(No. 8)を使用して、塗布し、恒温恒湿機により、温度25℃、相対湿度65%で5日乾燥し塗装フィルムを得た。塗膜厚さは、いずれも10 μmであった。得られた塗装フィルムを、さらに恒温恒湿機で温度60℃、相対湿度0%で3時間熱処理したのち、評価を行った。透明性及び光沢は、いずれも非常に良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルムでは塗膜がすべてフィルム側に残り、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは塗膜の90%がフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜の透明性に変化はなかった。耐アルコール性試験において、塗膜の外観に変化はなかった。

実施例6

実施例2で得られたヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物100 gを主剤とし、水性ポリイソシアネート化合物〔住友バイエルウレタン(株)、バイヒジュール3100、NCO17.2重量%〕13.6 gを硬化剤として配合した以外は、実施例5と同様にして塗工液を調製し、塗膜の評価を行った。なお、主剤中のヒドロキシル基と、硬化剤中のイソシアネート基の当量比OH/NCOは2:3である。透明性及び光沢は、いずれも非常に良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムともに、塗膜がすべてフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜の透明性に変化はなかった。耐アルコール性試験において、塗膜の外観に変化はなかった。

【0020】実施例7

実施例3で得られたヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物100 gを主剤とし、水性ポリイソシアネート化合物〔住友バイエルウレタン(株)、バイヒジュール3100、NCO17.2重量%〕6.8 gを硬化剤として配合した以外は、実施例5と同様にして塗工液を調製し、塗膜の評価を行った。なお、主剤中のヒドロキシル基と、硬化剤中のイソシアネート基の当量比OH/NCOは2:3である。透明性及び光沢は、いずれも非常に良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルムでは塗膜の90%がフィルム側に残り、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは塗膜の85%がフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜の透明性に変化はなかった。耐アルコール性試験において、塗膜の外観に変化はなかった。

実施例8

実施例4で得られたヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物100 gを主剤とし、水性ポリイソシアネート化合物〔住友バイエルウレタン(株)、バイヒジュール3100、NCO17.2重量%〕18.8 gを硬化剤として配合した以外は、実施例5と同様にして塗工液を調製し、塗膜の評価を行った。なお、主剤中のヒドロキシル基と、硬化剤中のイソシアネート基の当量比OH/NCOは2:3である。透明性及び光沢は、いずれも非

常に良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルムでは塗膜がすべてフィルム側に残り、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは塗膜の 85% がフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜の透明性に変化はなかった。耐アルコール性試験において、塗膜の外観に変化はなかった。

【0021】比較例 4

比較例 1 で得られた水性ポリウレタン樹脂組成物を一液型の塗工液として用い、実施例 5 と同様にして、二軸延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理面及び二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に塗膜を形成して評価を行った。透明性は普通であったが、光沢は良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルムでは塗膜の 35% がフィルム側に残り、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは塗膜の 20% がフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜の透明性はほとんど失われた。耐アルコール性試験において、塗膜の各所に膨れが生じ、一部が剥がれた。

比較例 5

比較例 2 で得られた水性ポリウレタン樹脂組成物を一液型の塗工液として用い、実施例 5 と同様にして、二軸延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理面及び二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に塗膜を形成して評価を行った。透明性及び光沢は、いずれも *

第 1 表

	透明性	光沢	密着性		耐熱水性	耐アルコール性
			OPP	PET		
実施例 5	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 7	◎	◎	○	○	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	○	◎	◎
比較例 4	△	○	×	×	×	×
比較例 5	○	○	△	×	×	×
比較例 6	○	○	○	△	○	△

【0023】第 1 表に見られるように、本発明のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物と水性ポリイソシアネート化合物からなる硬化剤を用いた二液型ポリウレタン組成物より調製された塗工液を塗布した実施例 5～8 の塗膜は、透明性、光沢、耐熱水性、耐アルコール性がすべて非常に良好であり、難接着性のポリプロピレンフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムに対しても、おおむね優れた密着性を示している。これに対して、ジオール成分としてダイマージオールを用いず、ジエタノールアミンによる末端封鎖も行わなかった比較例 1 の水性ポリウレタン樹脂組成物を一液型塗工液として用いた比較例 4 の塗膜、ジエタノールアミンによる末端封鎖を行わなかった比較例 2 の水性ポリウレタン樹脂組成物を一液型塗工液として用いた比較例 5 の塗膜

* 良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルムでは塗膜の 75% がフィルム側に残り、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは塗膜の 40% がフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜の透明性はほとんど失われた。耐アルコール性試験において、塗膜の一部に膨れの発生と剥がれが認められた。

比較例 6

比較例 3 で得られたヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物 100 g を主剤とし、水性ポリイソシアネート化合物 [住友バイエルウレタン(株)、バイヒジュール 3100、NCO 17.2 重量%] 11.3 g を硬化剤として配合した以外は、実施例 5 と同様にして塗工液を調製し、塗膜の評価を行った。なお、主剤中のヒドロキシル基と、硬化剤中のイソシアネート基の当量比 OH/NCO は 2:3 である。透明性及び光沢は、いずれも良好であった。密着性試験において、ポリプロピレンフィルムでは塗膜の 85% がフィルム側に残り、ポリエチレンテレフタレートフィルムでは塗膜の 70% がフィルム側に残った。耐熱水性試験において、塗膜にわずかなくもりを生じた。耐アルコール性試験において、塗膜のごく一部に剥がれを生じた。実施例 5～8 及び比較例 4～6 の結果を、第 1 表に示す。

【0022】

【表 1】

は、外観が非常に良好とは言えず、難接着性のポリプロピレンフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムに対する密着性が劣り、耐熱水性と耐アルコール性は著しく劣っている。また、ジエタノールアミンによる末端封鎖は行ったがダイマージオールを用いていない比較例 3 のヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を用いた比較例 6 の塗膜も、外観、密着性、耐熱水性、耐アルコール性ともにやや劣っている。

【0024】

【発明の効果】本発明の二液型水性ポリウレタン組成物は、ダイマージオールを原料中に含むヒドロキシル基含有水性ポリウレタン樹脂組成物を主剤とすることにより、難接着性のプラスチックフィルムに塗布した場合、優れた密着性を示し、かつ水性ポリイソシアネート化合

物からなる硬化剤を用いて、高架橋構造を形成させることにより耐熱水性を示し、従来の水性ポリウレタン樹脂*

*では得られなかった性能を発現し、水性接着剤、水性塗料、水性インキとして幅広い展開が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 175/04

(72) 発明者 梅谷 慎一

福井県福井市文京 4 丁目 23 番 1 号 日華化学株式会社内

F ターム (参考) 4J002 CK02W CK03X CK04X FD140

FD310 GH00 GJ01

4J034 BA03 CB03 CB07 CC03 CC15

CC23 CC26 CC45 CC52 CC54

CD04 DA01 DB03 DB08 DC50

DF01 DF02 DG01 DH02 DL03

HA01 HA07 HC03 HC12 HC17

HC22 HC46 HC52 HC54 HC61

HC71 HC73 HD05 HD07 JA41

JA42 RA07 RA08

4J038 DG051 DG081 DG111 DG121

DG131 DG261 DG271 NA04

NA11 NA14 PC08

4J040 EF061 EF081 EF111 EF121

EF131 EF201 EF321 EF351

HC09 JA13 LA06 LA07 LA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.